

54

А 81

Министерство высшего и среднего специального  
образования РСФСР

Ленинградский ордена Ленина и ордена Трудового  
Красного Знамени Государственный Университет  
им. А. А. Жданова

---

Химический факультет

Б. П. НЕЧАЕВ

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИИ  
ТРИЭТИЛСИЛАНА С ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛАТА НАТРИЯ

(Органическая химия 02.072)

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ленинград  
1971.

Ск

Работа выполнена в лаборатории кремнийорганических материалов ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова АН СССР.

Научные руководители: доктор технических наук  
-Н.П.Харитонов  
доктор химических наук  
-В.Д.Нефедов

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук, профессор  
-М.Д.Стадничук  
кандидат химических наук  
-В.С.Караван

Будущее научно-исследовательское учреждение -  
Иркутский Институт органической химии

Дата отправления автореферата "5" марта 1971г.

Защита диссертации состоится "8" апреля 1971г.  
на заседании Ученого Совета химического факультета ЛГУ  
им.А.А.Жданова.

(Ленинград, Средний пр., д.41/43 )

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
им.Горького, ЛГУ им.А.А.Жданова.

(Ленинград, Университетская наб., д.7)

Ученый секретарь Совета  
доцент - Л.С.Рейшхрит.

Центральная научная  
библиотека  
Академии наук Казахской ССР

54  
А81

- 3 -

Из большого числа известных в настоящее время кремнийорганических соединений значительный теоретический и прикладной интерес представляют соединения, содержащие связи кремний-водород и их производные. Кремнийорганические соединения со связью Si-H удобны в препаративном отношении и позволяют получить простыми методами вещества с разнообразными и чрезвычайно ценными свойствами.

Среди многочисленных превращений с участием связи кремний-водород большое значение имеет реакция органогидридсиланов со спиртами, в результате которой образуются алкоксисиланы, находящие широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Несмотря на повышенный интерес, проявляемый к изучению этой реакции, основной целью проведенных ранее исследований (за исключением работ В.О.Рейхсфельда с сотрудниками) главным образом, являлся синтез различных алкоксипроизводных. Изучение же влияния различных факторов ( полярности среды, природы растворителя, специфической сольватации реагентов, подвижности отдельных групп и т.д.) на механизм и кинетику взаимодействия органогидридсиланов со спиртами в литературе отражено весьма неполно.

Определение кинетических характеристик этого процесса и выяснение влияния природы растворителя на его скорость и механизм на примере реакции триэтилсилана с этиловым спиртом в присутствии этилата натрия и явилось предметом исследования настоящей работы. Для объяснения некоторых особенностей изучаемой реакции была измерена электропроводность и сняты ИК-спектры растворов этилата натрия в бинарных растворителях, а также изучен обмен структурными группами между компонентами реакционной смеси.

При изучении кинетики реакции наряду с применением вольмометрического метода определяли изменение концентрации триэтилэтоксисилана во времени в процессе протекания реакции, используя с этой целью меченный по углероду -14 этило-

вый спирт. Для выделения триэтилэтоксисилана из состава реакционной смеси был разработан метод хроматографического разделения её на активированной окиси алюминия ( в качестве элемента применяли гондул). В результате разделения реакционной смеси отбирали фракцию этилата, содержащую  $(C_2H_5)_3SiOC_2^{14}H_5$ , и по её активности рассчитывали концентрацию триэтилэтоксисилана.

Для изучения обмена структурными группами между компонентами реакционной смеси использовали меченные по углероду -14 этилат натрия, этиловый спирт и триэтилэтоксисилан а также меченный по кислороду-18 этилат натрия.

Активность  $C^{14}$ -соединений измеряли на сцинтилляционном счетчике с жидким сцинтиллятором.

Кинетические исследования показали, что скорость реакции триэтилсилана с этиловым спиртом в присутствии этилата натрия является сложной функцией от концентраций реагирующих веществ.

Так, увеличение концентрации этилата натрия (табл. I) приводит сначала к увеличению скорости реакции, затем к её уменьшению (молярное отношение спирт:силан = 1).

Таблица I  
Зависимость скорости реакции от концентрации  $C_2H_5ONa$  при 40°C

$[C_2H_5ONa] : [C_2H_5)_3SiH]$	0,025	0,05	0,075	0,1	0,15
	I	I	I	I	I
$V \cdot 10^3$ мол/мин	1,38	3,18	4,35	3,63	2,37

Из зависимости скорости реакции от концентрации этилата в области молярных отношений этилат:силан 0,025 : 1 + 0,075 : 1 был рассчитан порядок реакции по отношению к  $C_2H_5ONa$  - 0,94.

С ростом концентрации спирта при постоянном моляр-

ном отношении этилат: силан = 0,05 : 1 скорость реакции возрастает. Из зависимости скорости от был рассчитан порядок реакции по этиловому спирту. Он равняется 1,46, 1,55 и 1,49 при 40,60 и 80°C соответственно.

Для определения суммарного порядка ( n ) исследовалась зависимость ( I ) времени превращения (  $\tau I/m$  ) спирта на I/m часть от его начальной концентрации ( C )

$$\lg \tau I/m = \lg \frac{I - (\frac{m-I}{m})^{n-1}}{n(n-1)(\frac{m-I}{m})^{n-1}} - (n-1) \lg C \quad (I)$$

В случае проведения реакции при 40° определяли время превращения спирта на 1/8 часть, а при 60 и 80°C на 1/4. Тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах  $\lg \tau I/m - \lg C$ , будет равен ( n - 1 ).

Найденные таким образом значения порядка реакции равняются 2,47, 2,55 и 2,27 при 40,60 и 80°C соответственно.

Значения суммарного порядка, вычисленные по методу Бант-Гоффа из кинетической кривой концентрация-время показали, что порядок меняется по мере протекания процесса от 0,5 до 3. Следовательно, порядок реакции, полученный из зависимости  $\lg \tau I/m - \lg C$  относится к моменту времени превращения спирта на I/m часть.

Увеличение же концентрации триэтилсилана приводит к уменьшению скорости реакции.

Такая зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ связана с тем, что в реакции с триэтилсиланом в качестве нуклеофильного реагента участвует этоксильный ион, т.е. изучаемый процесс является ион-дипольным взаимодействием.

Концентрация же  $C_2H_5O^-$  ионов определяется степенью диссоциации этилата натрия, которая, в свою очередь, зависит от концентрации последнего и природы растворителя.

При увеличении концентрации этилата концентрация этоксильных ионов сначала увеличивается, а затем падает.

Такое изменение  $[C_2H_5O^-]$  вызвано конкурирующим влиянием двух процессов: увеличением содержания  $C_2H_5O^-$  ионов за счёт возрастания концентрации этилата и уменьшением их количества, вследствие уменьшения степени диссоциации этилата. В области низких концентраций этилата превалирует первый процесс, в области более высоких концентраций решающее влияние на изменение содержания этоксилильных ионов оказывает второй процесс.

В соответствии с этим меняется и скорость реакции при увеличении молярного отношения этилат: силан от 0,025: I до 0,15 : I.

Повышение концентрации спирта вызывает увеличение концентрации этоксилильных ионов благодаря увеличению степени диссоциации этилата, а увеличение концентрации силана приводит к обратному эффекту.

Т.е., скорость реакции, в конечном счёте, зависит только от концентрации этоксилильных ионов. Последняя, в свою очередь, является довольно сложной функцией концентраций входящих в состав реакционной смеси компонентов, и прежде всего, концентраций этилата натрия ( $C_{Эт}$ ) и этилового спирта ( $C_{Сп}$ ), которые и входят в уравнения для скорости (2) и константы скорости реакции (3):

$$V = K \cdot C_{Эт} \cdot C_{Сп}^{3/2} \quad (2)$$

$$K = \frac{I}{t \cdot C_{Эт}} \left( \frac{I}{\sqrt{C_{Сп} \cdot x}} - \frac{I}{\sqrt{C_{Сп}}} \right) \quad (3)$$

Порядок реакции по триэтилсилану, вероятно, равен нулю, ввиду того, что силан находится в реакционной смеси в большом избытке по сравнению с этоксилильными ионами.

В связи с тем, что изучаемая реакция имеет переменный порядок и в уравнение скорости (2) входят показатели степеней, соответствующие определённому моменту времени

реакции, рассчитанная константа скорости будет иметь различные значения для разных точек одной и той же кинетической кривой. Математическая обработка результатов показывает, что изменение константы скорости по мере прохождения реакции подчиняется экспоненциальному закону (4):

$$K = K_0 e^{-\lambda x} \quad (4)$$

где:  $K$  - константа скорости в момент времени  $t$  ;  
 $K_0$  - константа скорости в момент времени  $t = 0$  ;  
 $\lambda$  - постоянный множитель ;  
 $x$  - концентрация продукта реакции в момент времени  $t$  .

Вероятно, множитель  $e^{-\lambda x}$  в этом уравнении является мерой влияния полярности среды на концентрацию этоксилильных ионов, а, следовательно, и на скорость реакции.

Значения  $K_0$ , полученные для различных молярных отношений спирт:силан при 40, 60 и 80°C, приведены в таблице №2.

Энергия активации, определённая из зависимости от обратной температуры равняется 8,5 ккал/моль.

Было изучено также влияние на скорость и механизм реакции триэтилсилана с этиловым спиртом в присутствии этилата натрия трех апротонных растворителей: диоксана (ДОК), ацетонитрила (АНН) и гексаметилофосфотриамида (ГМФТА).

Газо-хроматографический анализ жидких и газообразных продуктов реакций, проводимых в условиях, когда 50% спирта было заменено на соответствующее весовое количество растворителя, показал, что во всех случаях в результате реакции образуются триэтилэтоксисилан и водород. Т.е., механизм изучаемой реакции в присутствии ДОК, АНН и ГМФТА не претерпевает существенных изменений.

Таблица 2

Значения  $K_0$  при различных молярных отношениях спирт:силан в зависимости от температуры.  $x/$

$T$ $^{\circ}C$	$C_{\text{спирта}}$ мол/л	$C_{\text{силана}}$ мол/л	$\frac{C_{\text{спирта}}}{C_{\text{силана}}}$	$C_{\text{этилата}}$ мол/л	$K_0 \cdot 10^4$ л.мол <sup>3/2</sup> / мин <sup>-1</sup>
40	4,65	4,60	1:1	0,212	6,1
	6,18	3,96	1,5:1	0,185	6,2
	7,17	3,66	2:1	0,175	6,6
	10,28	2,52	4:1	0,130	7,2
	13,00	1,60	8:1	0,089	6,6
60	4,78	4,53	1:1	0,261	12,7
	6,44	3,94	1,5:1	0,215	15,2
	7,47	3,56	2:1	0,191	15,7
	10,00	2,61	4:1	0,115	15,7
80	12,77	1,60	8:1	0,088	14,6
	4,60	4,60	1:1	0,230	31,2
	6,09	4,05	1,5:1	0,198	29,4
	7,20	3,66	2:1	0,185	30,4
	10,10	2,57	4:1	0,130	30,0
	12,80	1,66	8:1	0,085	30,4

$x/$  Молярное отношение этилат:силан = 0,05:1.

Для количественной оценки влияния природы растворителя на скорость реакции было проведено две серии опытов. В первой серии начальное молярное отношение спирт:силан равнялось 3:1. Затем некоторое весовое количество спирта заменялось на соответствующее количество одного из исследуемых растворителей, а молярное отношение этилат:силан сохранялось постоянным (табл.3).

Таблица 3

Влияние растворителей на скорость реакции при 40<sup>o</sup>C

Реакционная среда	$K_0 \cdot 10^4$ (л/мол <sup>3/2</sup> .мин <sup>-1</sup>				
	$x$ (вес %)				
	0	20	40	60	80
$x$ ДОК	6,0	4,3	2,6	1,2	-
$x$ АЦН	6,0	10,6	13,3	20,3	35,7
$x$ ГМФТА	6,0	12,0	30,0	15,0	1.1. .10 <sup>5</sup>

Такая замена спирта на АЦН приводит к некоторому увеличению константы скорости, а замена на ДОК - к снижению скорости реакции. В случае ГМФТА константа скорости возрастает более, чем на 4 порядка.

Во второй серии опытов молярное отношение этилат: спирт:силан поддерживалось постоянным, а отношение [растворитель] / [спирт] менялось от 0,06 до 1,3. Зависимость  $\lg K_0$  от отношения [растворитель] / [спирт] (в интервале 0,06-1,3) для изученных растворителей хорошо описывается эмпирическим уравнением (5):

$$\lg K_0 = \lg K_0' + \frac{\text{Ераст.} - \text{Есп.}}{26,3} \frac{[\text{раств.}]}{[\text{спирт}]} \quad (5)$$

где:  $K_0$  - константа скорости реакции в присутствии растворителя;

$K_0'$  - константа скорости реакции в спирте;

Ераст., Есп. - диэлектрические постоянные растворителя и спирта соответственно.

Из уравнения (5) очевидно, что изменение константы с увеличением содержания растворителя в реакционной среде тем больше, чем больше разница диэлектрических постоянных растворителя и спирта.

Согласно же теории Хьюза и Ингольда, увеличение полярности среды должно привести к снижению скорости подобного типа реакции. Такое расхождение с теорией, вероятно, обуславливается одновременным влиянием на скорость полярности среды и специфической сольватации.

Так, резкое возрастание скорости реакции с увеличением содержания в реакционной среде ГМФА, возможно вызвано специфической сольватацией катиона натрия частицами этого растворителя. При этом этоксильный ион полностью теряет свою сольватную оболочку, приобретая тем самым, всякую нуклеофильную реакционную способность. Кроме того, увеличение концентрации ГМФА должно приводить к увеличению полярности среды, и, следовательно, возрастанию концентрации этоксильных ионов.

Однако, последнее предположение не согласуется с результатами измерения электропроводности этилата натрия в смеси спирта с гексаметилфосфортриамидом. Эквивалентная электропроводность этилата в бинарном растворителе при увеличении содержания в растворе ГМФА оказывается меньше эквивалентной электропроводности этилата в чистом спирте. Следует иметь ввиду, что уменьшение электропроводности  $C_2H_5ONa$  может быть вызвано, во-первых, увеличением вязкости раствора благодаря введению в раствор вещества с большой плотностью и значительным уменьшением подвижности катиона натрия, вследствие наличия у него более громоздкой сольватной оболочки, во-вторых. Вероятно, что эти два фактора несколько преобладают над влиянием полярности среды на увеличение эквивалентной электропроводности этилата.

Замена спирта на ДОК приводит к уменьшению как скорости реакции, так и эквивалентной электропроводности этилата в смеси спирта с диоксаном. Снижение скорости реакции и уменьшение электропроводности этилата с увеличением концентрации ДОК вызвано, главным образом, уменьшением концентрации этоксильных ионов, благодаря снижению поляр-

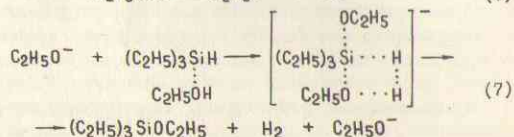
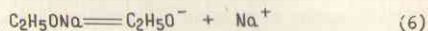
ности среды и уменьшению степени диссоциации этилата. При этом, незначительное повышение скорости реакции благодаря увеличению концентрации свободного аниона  $C_2H_5O^-$  вследствие ассоциации ДОК со спиртом (о чём свидетельствует расширение полосы поглощения ОН-группы в области  $3500\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в ИК-спектре раствора этилата в смеси диоксана со спиртом) не компенсирует влияние первого фактора. Необходимо также отметить, что уменьшение электропроводности этилата в присутствии ДОК происходит и вследствие увеличения вязкости бинарного растворителя.

В случае замены спирта на АЦН возрастает как скорость реакции, так и эквивалентная электропроводность этилата в бинарном растворителе. Так как специфическая сольватация катиона натрия АЦН менее выражена, чем сольватация ГМФА, увеличение скорости происходит благодаря увеличению полярности среды, а также в результате образования ассоциатов между молекулами АЦН и спирта (расширение полосы поглощения ОН-группы в ИК-спектре раствора этилата в смеси ацетонитрила со спиртом).

В уравнении ( 5 ) отношение [растворитель] / [спирт], возможно, и учитывает влияние специфической сольватации на скорость реакции.

При изучении обмена структурными группами в системах: этилат-этанол, этанол-триэтилсилан, этанол-триэтилэтоксисилан и триэтилсилан-триэтилэтоксисилан было установлено наличие очень быстрого обмена этоксильными группами между этилатом натрия и этиловым спиртом. Постоянство во времени показателя преломления и эквивалентной электропроводности этилата натрия в спирте свидетельствует о том, что между  $C_2H_5ONa$  и  $C_2H_5OH$ , кроме обмена структурными группами, не происходит каких-либо химических превращений, приводящих к образованию продуктов, отличных от исходных.

На основании всей совокупности полученных результатов можно полагать, что реакция триэтилсилана с этиловым спиртом в присутствии этилата натрия является нуклеофильным замещением (типа  $S_N2$ ), механизм которого может быть представлен схемой:



Образующийся при диссоциации этилата натрия этоксильный ион в результате взаимодействия с сольватированной молекулой триэтилсилана образует четырехцентровый комплекс, распад которого приводит к получению триэтилэтоксисилана и водорода. Зависимость скорости реакции от нуклеофильности реагента, природы силана и растворителя, концентраций реагирующих веществ и т.д. позволяет предположить, что определяющей скоростью реакции стадией, к которой относится энергия активации, является стадия образования промежуточного комплекса. При этом возможно, что при взаимодействии с триэтилсиланом наиболее благоприятным состоянием для этоксильного иона является состояние, когда он не имеет сольватной оболочки. В связи с тем, что в реакционной среде присутствуют, в основном, сольватированные  $C_2H_5O^-$ -ионы, большой вклад в энергию активации должна вносить работа, расходуемая на удаление молекул растворителя.

Зависимость энергии активации от природы растворителя, вероятно, свидетельствует о том, что растворитель принимает непосредственное участие в образовании промежуточного комплекса.

## Выводы

1. Изучена кинетика реакции, лежащей в основе метода синтеза ценных технических продуктов - реакции триэтилсилана с этиловым спиртом в присутствии этилата натрия.

Показан сложный характер зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и дано аналитическое выражение для скорости реакции.

Установлен переменный порядок реакции, определены константы скорости, относящиеся к нуклеовому моменту времени реакции и рассчитана энергия активации.

Найдены оптимальные условия протекания данной реакции и выяснена роль этилата натрия и этилового спирта в этом процессе.

2. Разработан метод хроматографического разделения компонентов реакционной смеси на активированной окиси алюминия.

3. Изучено влияние некоторых апротонных растворителей (гексаметилфосфортриамида, ацетонитрила и диоксана) на механизм и скорость реакции.

Показано, что механизм реакции не претерпевает существенных изменений в присутствии перечисленных растворителей.

Установлено, что введение в реакционную смесь диоксана приводит к уменьшению скорости реакции, а ацетонитрила - к её увеличению. В присутствии гексаметилфосфортриамида константа скорости реакции возрастает более, чем на четыре порядка.

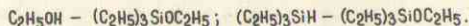
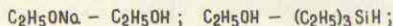
Объяснены причины изменения скорости реакции в зависимости от природы растворителя (специфическая сольватация катиона или аниона, изменение степени диссоциации

этилата натрия в зависимости от состава реакционной среды и т.д.).

4. Изучена зависимость эквивалентной электропроводности этилата натрия от состава бинарного растворителя.

Установлена связь между специфической сольватационной способностью растворителя, эквивалентной электропроводностью этилата натрия и скоростью реакции.

5. С помощью метода меченных атомов изучен обмен структурными единицами в системах:



Показано наличие очень быстрого обмена этоксилильными группами между этиловым спиртом и этилатом натрия.

6. Предложена вероятная схема механизма реакции триэтилсилана с этиловым спиртом в присутствии этилата натрия и высказано предположение, что стадией, определяющей скорость реакции, является стадия образования активированного комплекса.

Основное содержание диссертации изложено в статьях:

1. В.Д.Нефедов, Н.П.Харитонов, Б.П.Нечаев, Изв.АН СССР, сер.химическая, 1855, 1967.
2. В.Д.Нефедов, Н.П.Харитонов, Б.П.Нечаев, в со."Химия и практическое применение кремнийорганических соединений", изд-во "Химия", Л., 1968, стр.52-57.

Материалы диссертации были доложены на I и II совещаниях по химии и практическому применению кремнийорганических соединений (Ленинград, 1966 и 1969 гг.).

Полосовано к печати 26/II-71 г. М = 07282. Бумага 60x90 I/16.

Бум.л. I/2. Печ.л. I. Усл.печ.л. I. Уч.изд.л. 0.68 Тираж  
200 экз. Тип.заказ 125 Бесплатно

I-я тип. изд. "Наука", В-34, 9 линия, д.12.